

明 細 書

針状単結晶体無機物粉体含有粉体材料、塗料、粉体分散液、及びそれらの使用方法

技術分野

- [0001] 本発明は、針状単結晶体無機物粉体含有粉体材料、塗料、粉体分散液、及びそれらの使用方法に関し、詳しくは、針状単結晶体無機物粉体含有樹脂被覆粉体材料、該粉体含有塗料、該塗料を使用する撥水性塗膜形成方法、該方法により形成される撥水性塗装物品、該粉体含有無機物粉体分散液を使用する基材の表面改質方法、及び該方法により得られる撥水性塗装物品に関する。
- [0002] 得られる塗膜および塗装物品は、防汚性、防曇性、着氷防止、耐候性、耐水性等に優れると共に、特に撥水性に優れる。

背景技術

- [0003] 従来、部材表面に撥水性組成物を被覆することにより防汚性、防曇性、着氷防止などの性能に優れた撥水部材を得ることが行われている。
- この様な撥水性組成物としては、フルオロアルキル基含有重合体、シリコン含有重合体などの重合体に平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の粒状物を配合してなる撥水被膜形成可能な組成物が周知である(特許文献1、2、3参照)。
- [0004] また、電着可能な樹脂とウイスカを含有してなる表面処理液(特許文献4)、繊維径が $0.2\sim 2\mu\text{m}$ で繊維長が $2\sim 50\mu\text{m}$ の微細な繊維形状を有するウイスカを含有してなる硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物(特許文献5)が周知である。
- 更に、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体、ポリカーボネート樹脂、テトラポット状酸化亜鉛ウイスカからなるポリカーボネート樹脂が周知である(特許文献6)。

特許文献1:特開平2-8284号公報

特許文献2:特開平2-8285号公報

特許文献3:特開平2-8263号公報

特許文献4:特開平14-275393号公報

特許文献5:特開平12-248181号公報

特許文献6:特開平5-156170号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特許文献1、2及び3に記載の組成物は、フルオロアルキル基含有重合体、シリコン含有重合体などの重合体による被膜単独では、十分な撥水性が得られないので特に疎水シリカなどの微粒子の粒状物を配合することにより、撥水性の改良をおこなったものである。

しかしながら、このような微粒子の粒状物を多量に配合すると塗膜表面の凹凸が大きくなり撥水性が低下し、一方配合量が少ないと十分な撥水性が得られないといった欠点があった。

- [0006] 特許文献4には表面処理液としてウイスカを含有するものが記載されているが、このものは単に電着可能なポリイミド系などの水性液体中に有機化合物で被覆されていないウイスカを配合することにより被膜に耐久性、耐磨耗性などの性能を付与させるために配合したものであって、このようなウイスカでは、被膜に撥水性を付与させることができないこと、撥水性の効果を十分に発揮させるためには配合量を多くする必要がありそのために被膜の加工性などが低下し、撥水性と加工性の両者の性能を満足させることができない。

- [0007] 特許文献5に配合されるウイスカは、特定割合で配合されるが、その配合割合が少なくなると硬化フルオロポリエーテル系ゴム被膜の硬度及び引裂き強度が低下し、一方配合量が多くなると粘度上昇、伸び率低下、及び引張り強度が低下し、両者の性能バランスをとることは難しい。

特許文献6にはテトラポット状酸化亜鉛ウイスカを含有するポリカーボネート樹脂組成物が記載されているが、該ウイスカはポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の耐衝撃性及び寸法精度の改良(具体的には射出成型を行った場合これらの性能の改良)を行うために配合されるものであって、該文献に記載のウイスカを配合しても撥水性を付与させることができない。

- [0008] 本発明は、第1に、特に塗膜の加工性、機械的性質を低下させないで塗膜表面に

撥水性が付与できる樹脂被覆粉末材料を提供することを目的とする。

本発明は、第2に、特に塗膜の加工性、機械的性質を低下させないで塗膜表面に撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などが付与できる塗料を提供することを目的とする。

本発明は、第3に、特に塗膜の加工性、機械的性質を低下させないで塗膜表面に撥水性が付与できる基材の表面改質方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 即ち、本発明は、第1に、

1. 針状単結晶体無機物粉体表面に樹脂を被覆してなることを特徴とする樹脂被覆粉末材料、
2. 樹脂がシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選ばれる少なくとも1種の有機樹脂である1項に記載の樹脂被覆粉末材料、
3. 針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶体無機物粉体である1項又は2項に記載の樹脂被覆粉末材料、
4. 針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である1項乃至3項のいずれか1項に記載の樹脂被覆粉末材料、及び
5. 針状単結晶体無機物粉体に対する樹脂の被覆割合が、針状単結晶体無機物粉体100重量部に対して樹脂が0.001〜50重量部である1項乃至4項のいずれか1項に記載の樹脂被覆粉末材料を提供する(以下第1発明と称する)。

[0010] 本発明は、第2に、

6. シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体を配合してなることを特徴とする塗料、
7. 針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶無機物粉体である6項に記載の塗料、
8. 針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である6項又は7項に記載の塗料、
9. 6項乃至8項のいずれか1項に記載の塗料を、基材表面に上塗り塗料として塗

装し撥水性塗膜を形成することを特徴とする撥水性塗膜形成方法、及び

10. 9項に記載の撥水性塗膜形成方法により形成された上塗り撥水性塗膜を有することを特徴とする撥水性塗装物品を提供する(以下第2発明と称する)。

[0011] 本発明は、第3に、

11. 針状単結晶体無機物粉体及び樹脂を必須成分として含有する無機物粉体分散液を基材に塗装して基材表面に撥水性を付与することを特徴とする基材の表面改質方法、

12. 基材が、プラスチック基材、又は無機基材である11項に記載の基材の表面改質方法、

13. 針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶無機物粉体である11項に記載の表面改質方法、

14. 針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である11項乃至13項のいずれか1項に記載の表面改質方法、

15. 無機物粉体分散液で使用される樹脂が、シリコン系樹脂及び／又はフッ素系樹脂である11項乃至14項のいずれか1項に記載の表面改質方法、

16. 無機物粉体分散液で使用される樹脂が、硬化性樹脂である11項乃至15項のいずれか1項に記載の表面改質方法、

17. プラスチック基材や無機基材が、硬化性樹脂塗膜である11項乃至16項のいずれか1項に記載の表面改質方法、

18. 無機物粉体分散液が塗装される前の硬化性樹脂塗膜が、未硬化塗膜であり、無機物粉体分散液を塗装した後に該未硬化塗膜が硬化される11項乃至17項のいずれか1項に記載の表面改質方法、

19. 無機物粉体分散液で使用される樹脂が硬化性樹脂、基材が硬化性樹脂塗膜、そして該無機物粉体分散液が塗装される前の硬化性樹脂塗膜が、未硬化塗膜であって、無機物粉体分散液を塗装した後に硬化性樹脂と硬化性樹脂塗膜とを同時に硬化させる11項乃至18項のいずれか1項に記載の表面改質方法、及び

20. 11項乃至19項に記載の方法により形成された上塗り撥水性塗膜を有すること

を特徴とする撥水性塗装物品を提供する(以下第3発明と称する)。

発明の効果

- [0012] 上記第1発明によれば、樹脂被覆粉末材料を塗料に配合することにより、塗膜表面に針状単結晶体無機物粉体成分が多く存在するために、塗膜表面に撥水性の効果が付与することができる。特に樹脂として、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、その組合わせ樹脂を使用することによりその効果は顕著である。

また、針状単結晶体無機物粉体として、テトラポット状のものを使用すると、その粉体の配置に影響なく(単なる繊維状では、塗膜の横方向(厚さ(縦)方向と逆方向)塗膜表面に針状部が突出するので撥水性効果を有効に発揮する。

- [0013] 上記第2発明によれば、特に、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である針状単結晶体無機物粉体を使用することにより、その粉体の配置に影響なく(単なる繊維状では、塗膜の横方向(厚さ(縦)方向と逆方向)塗膜表面に針状部が突出するので撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などの効果を有効に発揮する。

また、塗料の樹脂成分として、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂などの極性の低い樹脂を使用しているので、針状単結晶体無機物粉体に対して濡れ易く、被覆保持性に優れる。

- [0014] 更に、使用する樹脂自体の撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止が優れるので、針状単結晶体無機物粉体の撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などの効果と相俟って更に撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などの効果が向上する。

上記第3発明によれば、特に、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である針状単結晶体無機物粉体を使用することにより、その粉体の配置に影響なく(単なる繊維状では、塗膜の横方向(厚さ(縦)方向と逆方向)塗膜表面に針状部が突出するので撥水性効果を有効に発揮する。

- [0015] また、塗料の樹脂成分として、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂などの極性の低い樹脂を使用すると、針状単結晶体無機物粉体に対して濡れ易く、被覆保持性に優れる。更に、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂を使用することにより樹脂自体の撥水性が優れるので、針状単結晶体無機物粉体の撥水性と相俟って更に撥水性の効果が向上

する。

また、表面改質を行う塗料として、水や有機溶剤などの揮発性溶媒を使用した塗料は、塗装後に溶媒が揮発し体積が目減りし針状単結晶体無機物粉体が塗膜表面に突起し撥水性などの効果を発揮する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例で使用した針状単結晶体無機物粉体の3次元拡大概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、第1発明について、さらに説明する。

第1発明の樹脂被覆粉末材料で使用される針状単結晶体無機物粉体は、繊維状のものや核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状のものが使用できる。繊維状の針状単結晶体無機物粉体としては、例えば、繊維径が平均 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは平均 $0.05\sim 8\mu\text{m}$ で短繊維長が平均 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは平均 $2\sim 80\mu\text{m}$ の微細な繊維形状のものが挙げられる。繊維径が平均 $0.01\mu\text{m}$ 未満では、十分な撥水性が得られず、また作業上問題があり、一方平均 $10\mu\text{m}$ を越えると、十分な撥水性を発揮するためには配合量が多くなり実用的でないこと、樹脂被覆後の径が更に大きくなり撥水性の効果を十分に発揮させることができない。短繊維長が平均 $1\mu\text{m}$ 未満では、十分な撥水性が得られず、また作業上問題があり、一方平均 $100\mu\text{m}$ を越えると、先端部分への樹脂被覆膜厚が薄くなりやすいので十分な撥水性を発揮することができないこと、先端部の耐水性、耐候性、耐薬品性などの性能が低下する。

[0018] この微細な繊維形状を有する針状単結晶体無機物粉体としてはクロム、銅、鉄、ニッケル等の金属系の針状単結晶体無機物粉体、炭化珪素、黒鉛、窒化珪素等の無機非酸化物系針状単結晶体無機物粉体、及びアルミナ、チタン酸カリウム、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウム、酸化亜鉛等の無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体等、特に限定されるものではないが、撥水性、加工性の面で無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体が好ましい。

[0019] また、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状の針状単結晶体無機物粉体としては、核部とこの核部から異なる4方向に伸びた針状結晶

部からなるテトラポット状針状単結晶体無機物粉体が好ましい。この微細なテトラポット形状を有する針状単結晶体無機物粉体としてはクロム、銅、鉄、ニッケル等の金属系の針状単結晶体無機物粉体、炭化珪素、黒鉛、窒化珪素等の無機非酸化物系針状単結晶体無機物粉体、及びアルミナ、チタン酸カリウム、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウム、酸化亜鉛等の無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体等、特に限定されるものではないが、撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止、加工性の面で無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体が好ましい。

[0020] また、そのテトラポット状針状単結晶体無機物粉体の大きさは特に制限はないが、該針状結晶部の基部の径が $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 80\mu\text{m}$ で基部から先端までの長さが $1\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 150\mu\text{m}$ である。一般的に該針状結晶部の基部の径が $0.01\mu\text{m}$ 未満になると樹脂被覆中に変形し易くなり、また $100\mu\text{m}$ を越えると基部を占める割合が多くなり逆に針状部を占める割合が少なくなるので十分な撥水性効果が得られない。基部から先端までの長さが $1\mu\text{m}$ 未満になると十分な撥水性効果が得られない、一方 $200\mu\text{m}$ を越えると樹脂被覆中に変形しやすいこと、先端部と基部との樹脂被覆の膜厚が不均一となりやすく、十分な撥水効果が得られない。

[0021] 第1発明に係わる樹脂被覆粉末材料において、上記した針状単結晶体無機物粉体表面に被覆される樹脂としては、特に制限なしに従来から公知の無機質樹脂、有機樹脂、これらの混合樹脂などが包含される。

被覆される樹脂は、それ自体液状である100%液状樹脂、それ自体固体状の樹脂を液体溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈固体樹脂、それ自体液状樹脂を液状溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈液状樹脂などが使用できる。

[0022] また、被覆される樹脂は、未硬化性樹脂、硬化性樹脂のいずれの樹脂でも使用することができる。

また、粉末材料表面に被覆された後の樹脂は、必要に応じて液体溶媒の乾燥処理や、硬化性樹脂の硬化処理を行うことができる。そして、最終的に粉末材料表面に被覆された樹脂は、 20°C 以上、特に 40°C 以上の温度で粘着性を有さないものが好ましい。

[0023] 上記した無機質樹脂としては、従来から公知の樹脂、例えば、アルカリ型シリケート樹脂、アルキルシリケート樹脂などが挙げられる。

これらの樹脂には硬化剤として、硬化触媒として、従来から公知の酸性触媒、塩基性触媒、及び塩が使用できる。

上記した有機樹脂の非架橋性樹脂として、従来から公知の樹脂、例えば、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノ樹脂、繊維素樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂及びこれらの樹脂から選ばれる2種以上の樹脂が物理的に混合された混合樹脂もしくは化学的に結合された変性樹脂などが使用できる。

[0024] また、上記した有機樹脂の硬化性樹脂として、従来から公知の硬化性樹脂、例えば、アミノ硬化性樹脂、イソシアネート硬化性樹脂、酸エポキシ硬化性樹脂、加水分解性シラン硬化性樹脂、水酸基エポキシ基硬化性樹脂、ヒドラジン硬化性樹脂、酸化重合型硬化性樹脂、光(熱)ラジカル重合型樹脂、光(熱)カチオン重合型樹脂及びこれらの2種以上の組合せによる硬化性樹脂が挙げられる。これらの硬化性樹脂には、必要に応じて硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤など硬化に関する公知の添加剤を配合することができる。

[0025] 針状単結晶体無機物粉体表面に被覆された硬化性樹脂は、該粉体を製造する際に硬化処理を施してなる硬化樹脂被覆粉末材料であっても、該粉体を製造する際は硬化処理を施さないで硬化性樹脂被覆粉末材料を製造しておき、そして該粉体を原料として配合された組成物を加熱処理や、活性エネルギー線照射などの硬化処理により該粉体に被覆された硬化性樹脂を硬化させることができる。

[0026] 針状単結晶体無機物粉体と樹脂との被覆割合は、針状単結晶体無機物粉体100重量部当たり樹脂(固形分)0.001〜50重量部、好ましくは0.01〜30重量部である。

樹脂0.01重量部未満になると撥水性の効果が低下し、一方、50重量部を越えると撥水性、塗膜性能などが低下するので好ましくない。

[0027] 粉末材料に樹脂を被覆させる方法としては、例えば、(1)被覆樹脂を溶媒に溶解も

しくは分散した溶液と針状単結晶体無機物粉体とを混合、分散した後、減圧やスプレ塗装などにより溶媒を必要に応じて加熱や混合しながら、揮発、除去させることにより製造する方法、(2)針状単結晶体無機物粉体と被覆樹脂微粉末とを乾式混合しながら、被覆樹脂が融着もしくは熔融する温度で加熱して該無機物粉体表面に該樹脂を融着させることにより製造することができる。

[0028] 方法(1):

方法(1)で使用される溶媒としては、上記した無機質樹脂、非架橋性樹脂、硬化性樹脂などの被覆樹脂を溶解もしくは分散する溶媒であれば特に制限なしに、使用する樹脂に適した溶媒を従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

具体的には、例えば、(1)炭化水素系溶媒;ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2、2、3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2、2、5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン、不飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油ナフサなど、(2)ハロゲン化炭化水素系溶媒;ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素など、(3)アルコール系溶媒;メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ネオペンチルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールなど、(4)エーテル系溶媒;ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、メキシトルエン、ジフェニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、セロソルブ、メチルセロソルブなど、(5)ケトン系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンなど、(6)エステル系溶媒;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、酢酸ベンジル、(7)その他;ピリジン、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、二硫化炭素、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド及び(8)水などが挙げられる。

[0029] 被覆樹脂と溶媒との混合割合は、例えば、固形分0.01〜50重量%、好ましくは0.1〜30重量%である。固形分0.01重量%未満になると溶媒を除去させ手間と時

間がかかりまた、十分な被覆量が確保できない、一方、50重量%を越えると未被覆部分が出来易い、乾燥させる際に粉末同士が融着し、凝集するので好ましくない。

針状単結晶体無機物粉体と被覆樹脂溶媒溶液との混合割合は、両者の総合計量換算で針状単結晶体無機物粉体の割合が0.1〜50重量%、特に1〜40重量%が好ましい。0.1重量%未満になると十分な被覆量が確保できない、一方、50重量%を越えると未被覆部分が出来易い、乾燥させる際に粉末同士が融着し、凝集するので好ましくない。

- [0030] 針状単結晶体無機物粉体と被覆樹脂溶媒溶液との混合は、混合、分散させる際に針状単結晶体無機物粉体に変形、破砕、ヒビ割れなどの欠陥が生じない従来から塗料分野で使用されている公知の混合機や分散機(例えば、デスパーなど)を使用して混合することができる。

針状単結晶体無機物粉体が分散された被覆樹脂溶媒溶液から溶媒を除去する方法としては、例えば、必要に応じて加熱しながら減圧することにより、また、該溶液を必要に応じて加熱、減圧された密閉ブースに噴霧しながら溶媒と被覆樹脂針状単結晶体無機物粉体とを分離させることができる。

- [0031] また、上記した以外にも、針状単結晶体無機物粉体が分散された被覆樹脂溶媒溶液に凝集剤(例えば、該被覆樹脂に対して溶解性のない貧溶媒、廃水処理に使用される凝集剤など)を配合して、樹脂被覆粉末材料の凝集物を得た後、必要に応じて加熱しながら減圧することにより製造することができる。

方法(2):

方法(2)において、針状単結晶体無機物粉体で使用する被覆樹脂は、それ自体微粉末であって、両者をデスパーやヘンシェルミキサーなどの粉末乾式混合させる際には樹脂同士が融着もしくは溶融せず、そして加熱により該樹脂が無機物粉体表面に融着するものが好適に使用される。この様な樹脂としては、従来から粉体塗料で使用されている樹脂や粉体塗料などが好適に使用される。使用される微粉末の粒子径は、例えば、平均粒子径0.01〜100 μm 、好ましくは0.1〜80 μm である。平均粒子径0.01未満になると、乾式混合時でに粉体流動性が悪くなるので均一混合できない、一方、100 μm を越えると無機物粉体を十分に被覆させることができない。

[0032] 上記した混合において、通常、乾式混合は約40℃未満、好ましくは約30℃未満の温度で行い、加熱は約40℃以上の温度、好ましくは約30℃以上の温度である。

上記加熱により該樹脂が無機物粉体表面に融着した後、該樹脂が融着しない温度に冷却して、保存される。

これらの作業である、針状単結晶体無機物粉体と被覆樹脂との混合、分散工程、次いで行われる融着、熔融工程、そして冷却工程は一連した連続工程であっても別装置を使用した非連続工程でおこなっても、どちらでも構わない。

[0033] また、製造された樹脂被覆粉末材料は必要に応じて、針状単結晶体無機物粉体に変形、破碎、ヒビ割などの欠陥が生じない程度に、粉碎を行うことができる。

上記した(1)又は(2)の方法の製造方法において、被覆針状単結晶体無機物粉体を被覆させる樹脂として、硬化性樹脂を使用した場合には、(1)又は(2)の製造工程中に該樹脂を硬化させても、又は被覆針状単結晶体無機物粉体を製造した後に被覆させた樹脂を硬化させることも可能である。樹脂の硬化系が熱の場合には加熱により、また樹脂の硬化系が活性エネルギー線の場合には活性エネルギー線照射(例えば、可視光線照射、紫外線照射、赤外線照射、放射線照射など)によって硬化させることができる。

[0034] また、硬化性樹脂を使用した樹脂被覆粉末材料を硬化性樹脂組成物に配合し、塗装後や成型後に無機物粉体に被覆された硬化性樹脂と硬化性樹脂組成物を同時に硬化させることも可能である。

更に、針状単結晶体無機物粉体に被覆される樹脂成分を、配合される塗料や成型物の硬化性樹脂組成物の硬化剤成分とし、塗装後や成型後に該硬化剤成分と配合された硬化性樹脂との間でお互いに架橋させることも可能である。

[0035] また、本発明樹脂被覆粉末材料において、針状単結晶体無機物粉体表面に被覆させる樹脂が液状であっても、樹脂被覆後の粉末材料が粘着してお互いに付着しないか、又は粉末材料がお互いに凝集していても弱い力で解れる程度に凝集するようであれば使用することができる。

また、第1発明の樹脂被覆粉末材料において、必要に応じて、白色、青色、緑色、黒色、黄色、紫色、赤色やこれらの混合色を有する着色剤を配合することができる。

これらの着色剤により塗膜、成型物に意匠性を付与することも可能である。

- [0036] また、第1発明の樹脂被覆粉末材料において、必要に応じて、上記した以外に従来から公知の紫外線吸収剤、紫外線安定剤、防腐剤、防かび剤などを含有することができる。

第1発明の樹脂被覆粉末材料において、針状単結晶無機物粉体表面に被覆させる樹脂としては、特にシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選ばれる少なくとも1種の有機樹脂を使用することが好ましい。

- [0037] この好ましい具体例としては、例えば、次のものを挙げることができる。

本明細書において、(共)重合体は、重合体又は共重合体を意味する。

(1)シリコン系樹脂

(1)シリコン含有重合性不飽和単量体(a)と必要に応じて該単量体と共重合可能なその他の不飽和単量体(b)との(共)重合体(具体的には、特開平2-8263号公報で使用される(共)重合体参照)。

- [0038] シリコン含有重合成不飽和単量体(a) ; ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシランが挙げられる。

- [0039] その他の不飽和単量体(b) : メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アクリル酸デシル等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数1-24個のアルキル又はシクロアルキルエステル; アクリル酸、メタクリル酸: ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC2-4ヒドロキシアルキルエステル: (メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等の官能性(メタ)アクリルアミド; グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリルアミド、アリルグリシジルーエーテル等のグリシジル基含有ビニル単量体; スチレン、ビニ

ルトルエン、プロピオン酸ビニル、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ベオバモノマー(シェル化学製品)等のビニル単量体などが挙げられる。

[0040] (共)重合体の数平均分子量は、約4千〜20万、好ましくは約8千〜7万である。

(2)ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(c)と片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d)、及び必要に応じて(c)成分及び(d)以外のラジカル重合性単量体(e)を共重合してなるグラフト共重合体(具体的には、特開平12-136221号公報で 사용되는グラフト共重合体参照)。

[0041] 硬化性基含有アクリル系(共)重合体(c):水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)とイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)を反応させることによって得ることができる。

前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)は、その構成成分として少なくとも水酸基含有単量体と(メタ)アクリル酸エステル類とから構成されるものであれば特に限定されるものではない。硬化性基とは、グラフト共重合体を硬化剤と反応させて硬化塗膜等を形成するために用いられる基であって、明細書の後で説明される。水酸基含有単量体の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、又はこれらの ϵ -カプロラクトン付加物、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、若しくはシトラコン酸のような α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類、前記の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と ϵ -カプロラクトンとの付加物、又は、前記の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸とブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、分岐状モノカルボン酸のグリシジルエステル(カーデュラE;シェル化学株式会社製)のようなエポキシ化合物との付加物、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等を挙げることができる。

[0042] また、(メタ)アクリル酸エステル類の具体例としては、上記したその他の不飽和単量体(b)と同様のものを挙げることができる。

前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)の水酸基価は、5-250であることが好ましく、10-200であることがより好ましく、20-150であることが更に好ましい。水酸基価が5未満であると、イソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)の導入量が著しく少なくなりグラフト点が増加するため、グラフト共重合時に反応混合物が濁り、経時的に二層分離することがある。一方、水酸基価が250を越えると後述の片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(B)との相溶性が悪化し、グラフト共重合が進行しなくなる場合がある。前記水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)は酸価を有していることもできる。

[0043] 前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)の数平均分子量は3,000-30,000であることが好ましく、5,000-20,000であることがより好ましい。数平均分子量が3,000未満であると、耐候性、耐薬品性が低下することがある。一方、数平均分子量が30,000を越えると重合時にゲル化する危険がある。

[0044] イソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)は、イソシアネート基とラジカル重合性を有する部分とを含むものであれば特に限定されるものではないが、好適なイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)としては、例えば、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、又はm-若しくはp-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネートの1種又は2種以上を用いるのが好ましい。

[0045] 前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)と前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)とから前記のラジカル重合性アクリル系重合体(A)を調製する反応では、前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)を、前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)の水酸基1当量あたり、好ましくは0.001モル以上0.1モル未満の量、より好ましくは0.01モル以上0.08モル

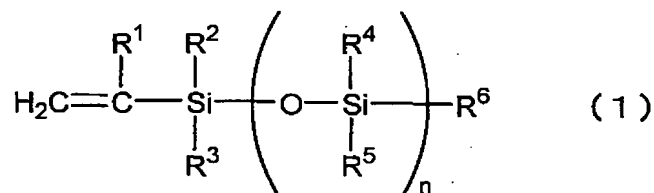
未満の量で反応させる。このイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)が0.001モル未満であるとグラフト共重合が困難となり、反応混合物が濁り、経時的に二層分離することがあり好ましくない。また、0.1モル以上であるとグラフト共重合の際にゲル化が起こりやすくなり好ましくない。また、水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A-1)とイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(A-2)の反応は、無触媒下あるいは触媒存在下、室温〜80℃で行うことができる。

- [0046] こうして得られた前記のラジカル重合性アクリル系重合体(A)は、使用する成分全量に対して2〜66重量%、好ましくは5〜50重量%の範囲で用いられる。2重量%未満とすると塗膜としたときの水滴滑り性、撥水性及び耐汚染性が低下することがあり、66重量%を越えるとグラフト共重合時にゲル化することがある。

片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d):一般式(1)で示される単量体を用いることができる。

一般式1

[0047] [化1]



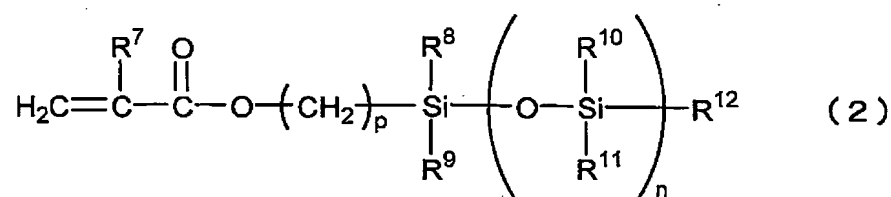
- [0048] (式中、R¹は水素原子又は炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶は互いに同一でも異なってもよい水素原子又は炭素原子数1〜10の炭化水素基であり、nは2以上の整数である。)

前記一般式(1)中のR¹は水素原子または炭素数1〜10の炭化水素基である。本明細書において炭素数1〜10の炭化水素基とは、例えば、炭素数1〜10のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基)、炭素数6〜10のアリール基(例えばフェニル基)、又は炭素数3〜10のシクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基)を挙げることができる。R¹は、好ましくは水素原子、

メチル基である。また、前記一般式(1)中の R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は互いに同一でも異なってもよい。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、それぞれ独立してメチル基、フェニル基であることが好ましく、 R^6 はメチル基、ブチル基、又はフェニル基であることが好ましい。また、前記一般式(1)中の n は2以上の整数であり、好ましくは10以上の整数、より好ましくは30以上の整数である。

[0049] また、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d)として、一般式(2)一般式2

[0050] [化2]



[0051] (式中、 R^7 は水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は互いに同一でも異なってもよい水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、 p は0～10の整数であり、 q は2以上の整数である。)で示される単量体を用いることもできる。

前記一般式(2)において、 R^7 は水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、好ましくは水素原子、メチル基である。また、前記一般式(2)式の R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は互いに同一でも異なってもよい。 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立してメチル基、フェニル基であることが好ましく、 R^{12} はメチル基、ブチル基、又はフェニル基であることが好ましい。また前記一般式(2)中の p は0～10の整数であり、好ましくは3である。また、前記一般式(2)中の q は2以上の整数であり、好ましくは10以上の整数、より好ましくは30以上の整数である。

[0052] このような片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d)は公知の方法で調製することができるが、市販品を用いることもできる。市販品として、例えば、サイラプレーンFM-0711(数平均分子量1000、チッソ株式会社製)、サイラプレーンFM-0721(数平均分子量5000、チッソ株式会社製)、サイラプレーンFM-0725(数平均分子量10000、チッソ株式会社製)、X-22-174DX(数平均分子量4600、信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。

[0053] ラジカル重合性単量体(e):上記したその他の不飽和単量体(b)と同じものが挙げられる。

グラフト共重合体の分子量は、特に限定されるものではないが、その数平均分子量が、約5千〜20万、好ましくは約8千〜10万範囲である。

グラフト共重合体には、硬化剤を配合することができる。具体的には、メラミン樹脂、イソシアネートプレポリマー、ブロック化イソシアネートプレポリマーを用いることができる。これらにより水滴滑り性、撥水性、耐汚染性が向上する。

[0054] (2)フッ素系樹脂

(1)フルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f)と必要に応じて該単量体と共重合可能なその他の不飽和単量体(g)との(共)重合体(具体的には、特開平2-8285号公報で使用される(共)重合体参照)。

フルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f);パーフルオロノニルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロデシルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロデシルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロメチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルアミル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル(メタ)アクリレート等のC1〜20のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

。

[0055] その他の不飽和単量体(g)は、上記したその他の不飽和単量体(b)と同じものが挙げられる。

(共)重合体の数平均分子量は、約4千〜20万、好ましくは約8千〜7万である。

(3)シリコンフッ素系樹脂

(1)上記シリコン含有重合性不飽和単量体(a)(上記したものと同様のものが挙げられる。)とフルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f)(上記したものと同様のものが挙げられる。)と必要に応じて該単量体と共重合可能なその他の不飽和単量体(

h)との共重合体(具体的には、特開平2-8284号公報で使用される共重合体参照)

。

[0056] その他の不飽和単量体(h):上記したその他の不飽和単量体(b)と同じものが挙げられる。

共重合体の数平均分子量は、約4千〜20万、好ましくは約8千〜7万である。

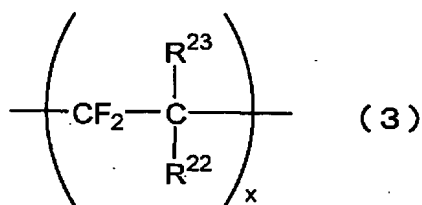
上記シリコン含有重合性不飽和単量体(a)とフルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f)との配合割合は、(a)/(b)の重量比で、95/5〜5/95、好ましくは90/10〜10/90である。

[0057] (2)ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i)、前記片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d)、及びラジカル重合反応条件下において、前記のウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i)と、二重結合による重合反応以外には反応しないラジカル重合性単量体(e)(前記と同様のものが挙げられる。)を共重合してなるグラフト共重合体(具体的には、特開平12-119354号公報に記載のグラフト共重合体参照)。

[0058] 有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i):例えば、水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)とイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)とを反応させることによって得ることができる。

前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)は、その構成成分として少なくとも水酸基含有単量体部分とポリフルオロパラフィン部分とを含むものであれば特に限定されるものではないが、例えば、繰り返し単位として、一般式(3):

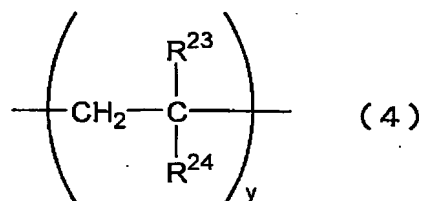
[0059] [化3]



[0060] [式中、R²¹及びR²²は、各繰り返し単位毎に独立して、かつ同一でも異なってもよ

く、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、又は塩素原子)、炭素数1〜10のアルキル基(例えば、メチル基、又はエチル基)、炭素数6〜8のアリール基(例えば、フェニル基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数1〜10のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基)、あるいはハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数6〜8のアリール基(例えば、ペンタフルオロフェニル基)であり、xは2以上の整数である]で表される繰り返し単位、及び一般式(4):

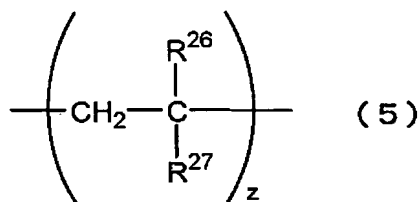
[0061] [化4]



[0062] [式中、 R^{23} は、繰り返し単位毎に独立して、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)、炭素数1〜10のアルキル基(例えば、メチル基、又はエチル基)、炭素数6〜8のアリール基(例えば、フェニル基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数1〜10のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基)、あるいはハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数6〜8のアリール基(例えば、ペンタフルオロフェニル基)であり、 R^{24} は、繰り返し単位毎に独立して、OR25a基、CH₂OR25b基、及びCOOR25c基から選択した2価の基であり、R25a、R25b、及びR25cは、炭素数1〜10のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、又はヘキサメチレン基)、炭素数6〜10のシクロアルキレン基(例えば、シクロヘキシレン基)、炭素数2〜10のアルキリデン基(例えば、イソプロピリデン基)、及び炭素数6〜10選択した2価の基であり、yは2以上の整数である]で表される繰り返し単位を含むものであることができる。

[0063] 更に、前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)は、その構成成分として場合により、例えば、一般式(5)：

[0064] [化5]



[0065] [式中、 R^{26} は、各繰り返し単位毎に独立して、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、又は塩素原子)、炭素数1〜10のアルキル基(例えば、メチル基、又はエチル基)、炭素数6〜10のアリール基(例えば、フェニル基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数1〜10のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基)、あるいはハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数6〜10のアリール基(例えば、ペンタフルオロフェニル基)であり、 R^{27} は、繰り返し単位毎に独立して、OR28a基又はOCOR28b基であり、R28a及びR28bは、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)、炭素数1〜10のアルキル基(例えば、メチル基、又はエチル基)、炭素数6〜10のアリール基(例えば、フェニル基)、炭素数6〜10のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数1〜10のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基)、あるいはハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数6〜10のアリール基(例えば、ペンタフルオロフェニル基)であり、 z は2以上の整数である]で表される繰り返し単位を含むことができる。

[0066] この一般式(5)で表される繰り返し単位を含むことにより、有機溶剤に対する溶解性を向上することができる。

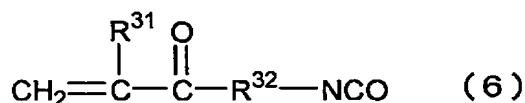
前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)の水酸基価は、5〜250

であることが好ましく、10～200であることがより好ましく、20～150であることが更に好ましい。水酸基価が5未満であると、イソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)の導入量が著しく少なくなるために反応混合物が濁る傾向がある。前記水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)は酸価を有していることもできる。すなわち、遊離カルボン酸基を有していることができる。遊離カルボン酸基を有していると、後述のメラミン、イソシアネートプレポリマー、又はブロック化イソシアネートプレポリマー等の硬化剤と組み合わせて架橋させることができる。

[0067] 有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)は、公知の方法で調製した化合物を用いることができるが、あるいは市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、ビニルエーテル系フッ素樹脂(ルミフロンLF-100, LF-200, LF-302, LF-400, LF-554, LF-600, LF-986N;旭硝子株式会社製)、アリルエーテル系フッ素樹脂(セラルコートPX-40, A606X, A202B, CF-803;セントラル硝子株式会社製)、カルボン酸ビニル／アクリル酸エステル系フッ素樹脂(ザフロンFC-110, FC-220, FC-250, FC-275, FC-310, FC-575, XFC-973;東亜合成株式会社製)、又はビニルエーテル／カルボン酸ビニル系フッ素樹脂(フルオネート;大日本インキ化学工業株式会社製)等を挙げることができる。前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)は、単独で使用するか又は2種類以上を混合して使用することができる。

[0068] イソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)は、イソシアネート基とラジカル重合性を有する部分とを含む単量体であれば特に限定されるものではないが、イソシアネート基を有し、それ以外の官能基(例えば、水酸基又はポリシロキサン鎖)を有していないラジカル重合性単量体を用いるのが好ましい。好適なイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)としては、例えば一般式(6)：

[0069] [化6]

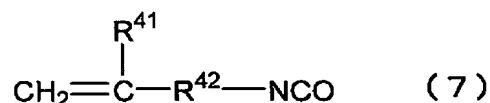


[0070] [式中、R³¹は水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基、例えば、炭素原子数

1～10のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基)、炭素原子数6～10のアリール基(例えば、フェニル基)、又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基であり、R³²は酸素原子又は炭素原子数1～10の直鎖状又は分岐状の2価炭化水素基、例えば、炭素原子数1～10のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、又はテトラメチレン基)、炭素原子数2～10のアルキリデン基(例えば、イソプロピリデン基)、又は炭素原子数6～10のアリーレン基(例えば、フェニレン基、トリレン基、又はキシリレン基)、又は炭素原子数3～10のシクロアルキレン基(例えば、シクロヘキシレン基

)である)で表されるラジカル重合性単量体、あるいは一般式(7)：

[0071] [化7]



[0072] [式中、R⁴¹は水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基、例えば、炭素原子数1～10のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基)、炭素原子数6～10のアリール基(例えば、フェニル基)、又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基であり、R⁴²は酸素原子又は炭素原子数1～10の直鎖状又は分岐状の2価炭化水素基、例えば、炭素原子数1～10のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、又はテトラメチレン基)、炭素原子数2～10のアルキリデン基(例えば、イソプロピリデン基)、又は炭素原子数6～10のアリーレン基(例えば、フェニレン基、トリレン基、又はキシリレン基)、又は炭素原子数3～10のシクロアルキレン基(例えば、シクロヘキシレン基

)である)で表されるラジカル重合性単量体を用いるのが好ましい。

[0073] 前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)としては、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、又はm-若しくはp-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネートの1種又は2種以上を用いるのが好

ましい。

前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)と前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)とから前記のラジカル重合性フッ素樹脂(i)を調製する反応では、前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)を、前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)の水酸基1当量あたり、好ましくは0.001モル以上0.1モル未満の量、より好ましくは0.01モル以上0.08モル未満の量で反応させる。このイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)が0.001モル未満であるとグラフト共重合が困難となり、反応混合物が濁り、経時的に二層分離するために好ましくない。また、0.1モル以上であるとグラフト共重合の際にゲル化が起こりやすくなり好ましくない。また、水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)とイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体(B-2)の反応は、無触媒下あるいは触媒存在下、室温〜80℃で行うことができる。

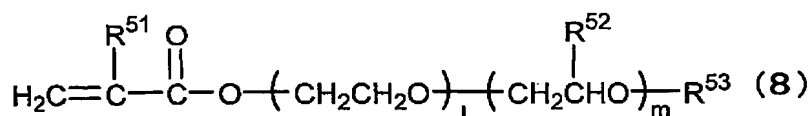
[0074] 共重合体の数平均分子量は、約4千〜20万、好ましくは約8千〜7万である。

グラフト共重合体は、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂2〜70重量%、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン4〜40重量%、及びその他ラジカル重合性単量体15〜94重量%の共重合体が好ましい。

(3)ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i) (前記と同様のものが挙げられる。)、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d) (前記と同様のものが挙げられる。)、片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール(j)、及び成分(i)、(d)、及び(j)以外のラジカル重合性単量体(e) (前記と同様のものが挙げられる。)を共重合してなるグラフト共重合体(具体的には、特開平12-119355号公報に記載のグラフト共重合体参照)。

[0075] 片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール(j): 下記一般式(8):

[0076] [化8]



[0077] (式中、 R^{51} は水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、 R^{52} は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、 R^{53} は炭素原子数1～10の直鎖状又は分岐状のハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基であり、 l は1以上の整数であり、 m は任意の整数である)で示される片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコールが挙げられる。

[0078] 前記一般式(8)中の R^{51} の炭素数1～10の炭化水素基は好ましくは水素原子又はメチル基である。また、前記一般式(8)中の R^{52} は好ましくはメチル基である。また、前記一般式(8)中の R^{53} は好ましくはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基)、フェニル基、又はアルキル置換フェニル基である。また、前記一般式(8)中の l は1以上の整数であり、好ましくは2～100の整数である。また、前記一般式(8)中の m は任意の整数であり、好ましくは0～10、より好ましくは0である。

[0079] このような片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール(j)は公知の方法で調製することができるが、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、ブレンマーPME-100, PME-200, PME-400, PME-4000, 50POEP-800B(日本油脂株式会社製), ライトエステルMC, MTG, 130MA, 041MA(共栄社化学株式会社製), ライトアクリレートBO-A, EC-A, MTG-A, 130A(共栄社化学株式会社製)等を挙げることができる。

[0080] 共重合体の数平均分子量は、約4千～20万、好ましくは約8千～7万である。

グラフト共重合体は、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂2～66重量%、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン4～40重量%、片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール1～25重量%、及びその他ラジカル重合性単量体28～92重量%の共重合体が好ましい。

[0081] (4)ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶

性フッ素樹脂(i) (前記と同様のものが挙げられる。)、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d) (前記と同様のものが挙げられる。)、分子内に1個のラジカル重合性二重結合と少なくとも1個のフルオロアルキル基を有するラジカル重合性単量体(f) (前記と同様のものが挙げられる。)、及び成分(i)、(d)、及び(f)以外のラジカル重合性単量体(e) (前記と同様のものが挙げられる。)を共重合してなるグラフト共重合体(具体的には、特開平13-151831号公報に記載のグラフト共重合体参照)。

[0082] 共重合体の数平均分子量は、約4千-20万、好ましくは約8千-7万である。

グラフト共重合体は、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂2-66重量%、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン4-40重量%、分子内に1個のラジカル重合性二重結合と少なくとも1個のフルオロアルキル基を有するラジカル重合性単量体1-50重量%、及びその他のラジカル重合性単量体4-93重量%の共重合体が好ましい。

[0083] 第1発明の樹脂被覆粉末材料は、塗料、成型材料などに配合することにより得られた塗膜表面や成型物表面に撥水性、耐防汚性、防曇性、着氷防止などの機能を発揮することができる。該塗料や成型材料としては、従来から公知のものが使用できる。

塗料の具体例としては、例えば、次のものが挙げられる。

塗料の形態としては、それ自体液状である100%液状塗料、有機溶剤系塗料、水性塗料、粉体塗料、水分散粉体塗料(粉体スラリー)などが包含される。

[0084] また、塗料に配合される樹脂は、未硬化性樹脂、硬化性樹脂のいずれの樹脂でも使用することができる。また、樹脂として、有機樹脂、無機質樹脂、又はこれらの併用樹脂が使用できる。

上記した無機質樹脂としては、従来から公知の樹脂、例えば、アルカリ型シリケート樹脂、アルキルシリケート樹脂などが挙げられる。

[0085] これらの樹脂には硬化剤として、硬化触媒として、従来から公知の酸性触媒、塩基性触媒、及び塩が使用できる。

上記した有機樹脂の非架橋性樹脂として、従来から公知の樹脂、例えば、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノ樹脂、繊維素樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢

酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂及びこれらの樹脂から選ばれる2種以上の樹脂が物理的に混合された混合樹脂もしくは化学的に結合された変性樹脂などが使用できる。

[0086] また、上記した有機樹脂の硬化性樹脂として、従来から公知の硬化性樹脂、例えば、アミノ硬化性樹脂、イソシアネート硬化性樹脂、酸エポキシ硬化性樹脂、加水分解性シラン硬化性樹脂、水酸基エポキシ基硬化性樹脂、ヒドラジン硬化性樹脂、酸化重合型硬化性樹脂、光(又は熱)ラジカル重合型樹脂、光(又は熱)カチオン重合型樹脂及びこれらの2種以上の組合せによる硬化性樹脂が挙げられる。これらの硬化性樹脂には、必要に応じて硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤など硬化に関する公知の添加剤を配合することができる。

[0087] 使用される塗料には、必要に応じて従来から塗料に配合される添加剤、例えば、着色顔料、体質顔料、メタリック顔料、着色パール顔料、流動性調整剤、ハジキ防止剤、垂れ止め防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、つや消し剤、艶出し剤、防腐剤、硬化促進剤、硬化触媒、擦り傷防止剤、消泡剤、溶媒等を特に制限なしに使用することができる。

[0088] また、成型物に使用される非架橋性樹脂としては、従来から公知の樹脂、例えば、シリコン樹脂、ABS樹脂、ナイロン、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノ樹脂、繊維素樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、強化繊維素樹脂及びこれらの樹脂から選ばれる2種以上の樹脂が物理的に混合された混合樹脂もしくは化学的に結合された変性樹脂などが使用できる。

[0089] また、上記した有機樹脂の硬化性樹脂として、従来から公知の硬化性樹脂、例えば、アミノ硬化性樹脂、イソシアネート硬化性樹脂、酸エポキシ硬化性樹脂、水酸基エポキシ基硬化性樹脂、ラジカル重合型樹脂、カチオン重合型樹脂及びこれらの2種以上の組合せによる硬化性樹脂が挙げられる。これらの硬化性樹脂には、必要に応じて硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤など硬化に関する公知の添加剤を配合することができる。

[0090] 第1発明の樹脂被覆粉末材料の配合割合は、使用される塗料や成型材料の種類

や要求性能などに応じて適宜決めればよいが、塗料や成型材料の固形分100重量部に対して、通常、1〜200重量部、好ましくは2〜100重量部である。配合割合が1重量部未満になると撥水性の効果が少なく、一方、200重量部を越えると加工性、撥水性などが低下するので好ましくない。

[0091] また、第1発明において、被覆針状単結晶体無機物粉体に被覆される樹脂の極性が、塗料で使用する樹脂の極性よりも低極性のものを使用することが好ましい。この様に低極性の樹脂を使用することにより形成された塗膜表面近傍に樹脂被覆粉末材料が多く存在するために、少ない配合量で撥水性に優れた効果を発揮することができる。被覆される樹脂の極性を塗料で使用する樹脂の極性よりも低極性とするには、塗料に使用される樹脂種類、硬化剤種類、及びこれらの配合割合の影響が大きいが、使用される溶剤種類及び配合量、その他添加剤、顔料などによっても異なるので予備実験によりその効果を確認した上で組合せることが好ましい。

[0092] この様な低極性による例示として、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂を使用した塗料に対しては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、又はこれらの組合せた樹脂により被覆された針状単結晶体無機物粉体と組合せが挙げられる。

第1発明の樹脂被覆粉末材料を配合してなる塗料を使用して形成された撥水性塗膜は、接触角が110度以上、特に140度以上になるものが好ましい。

以下第2発明についてさらに説明する。

[0093] 第2発明の塗料で使用する針状単結晶体無機物粉体としては、第1発明の樹脂被覆粉末材料に使用されるものと同様のものを使用することができる。

第2発明の塗料において、上記した針状単結晶体無機物粉体が配合される元塗料（単に「元塗料」と呼ぶ。）としては、シリコン系樹脂塗料、フッ素系樹脂塗料、及びこれらの組合わせた塗料が使用される。

[0094] 元塗料としては、それ自体液状である100%液状樹脂、それ自体固体状の樹脂を液体溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈固体樹脂、それ自体液状樹脂を液状溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈液状樹脂などを樹脂成分とする元塗料が使用できる。

また、元塗料で使用される樹脂は、未硬化性樹脂、硬化性樹脂のいずれの樹脂でも使用することができる。

- [0095] 上記したシリコン系樹脂としては、従来から公知の無機質シリコン系樹脂、例えば、アルカリ型シリケート樹脂、アルキルシリケート樹脂などが挙げられる。

これらの樹脂には硬化剤として、硬化触媒として、従来から公知の酸性触媒、塩基性触媒、及び塩が使用できる。

また、上記した無機質シリコン系樹脂以外に有機シリコン系樹脂が使用できる。

- [0096] 元塗料で使用される有機シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂としては、第1発明において、針状単結晶体無機物粉体表面に被覆させる樹脂として好適に使用されるシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂と同様のものが好適なものとして挙げられる。

元塗料で使用される有機溶剤としては、従来から有機溶剤塗料で使用されている有機溶剤が使用できる。具体的には、第1発明において、粉末材料に樹脂を被覆させる方法に使用される溶剤として例示されているものを挙げるることができる。

- [0097] 元塗料には、必要に応じて、白色、青色、緑色、黒色、黄色、紫色、赤色やこれらの混合色を有する着色剤、メタリック顔料、着色パール顔料、流動性調整剤、ハジキ防止剤、垂れ止め防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、つや消し剤、防腐剤、擦り傷防止剤、消泡剤、防かび剤、垂れ止め剤、充填剤、有機微粒子、その他添加剤などを含有することができる。

- [0098] また、元塗料には、針状単結晶体無機物粉体と、従来から公知の撥水顔料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン粉末、シリコン樹脂粉末、フッ化グラフト樹脂粉末、疎水性球状シリカ、フルオロカーボン粉末、カーボンブラック粉末などを併用することができる。

また、元塗料で使用される樹脂として、水酸基、カルボキシル基、加水分解性シリル基などの架橋塗膜を形成する官能基をもつ樹脂については、必要に応じて硬化剤として例えば水酸基の場合にはブロック化されてもよいポリイソシアネート、アミノ樹脂、酸無水物、ポリカルボン酸などが挙げられ、カルボキシル基の場合にはポリエポキシドなどが挙げられる。

- [0099] ブロック化されてもよいポリイソシアネート:ポリイソシアネート化合物としてはフリー

のイソシアネート化合物であってもよいし、ブロックされたイソシアネート化合物でもよい。フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、もしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、キシレンジイソシアネート、もしくはイソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネートもしくは4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類等の有機ジイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ジイソシアネートの過剰量と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上掲した各有機ジイソシアネート同志の重合体、更にはイソシアネート・ビュレット体等が挙げられるが、それらの代表的な市販品の例としては「バーノックD-750、-800、DN-950、-970もしくは15-455」(以上、大日本インキ化学工業(株)製品)、「ディスモジュールL、N、HL、もしくはN3390」(西ドイツ国バイエル社製品)、「タケネートD-102、-202、-110もしくは-123N」(武田薬品工業(株)製品)、「コロネートEH、L、HLもしくは203」(日本ポリウレタン工業(株)製品)又は「デウラネート24A-90CX」(旭化成工業(株)製品)等が挙げられる。ブロックされたイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、上記、フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物をオキシム、フェノール、アルコール、ラクタム、マロン酸エステル、メルカプタン等の公知のブロック剤でブロックしたものが挙げられる。これらの代表的な市販品の例としては「バーノックD-550」(大日本インキ化学工業(株)製品)、「タケネートB-815-N」(武田薬品工業(株)製品)、「アディトールVXL-80」(西ドイツ国ヘキスト社製品)又は「コロネート2507」[(日本ポリウレタン工業(株)製品)等が挙げられる。

[0100] 上記(ブロック化されていてもよい)ポリイソシアネート化合物硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂/硬化剤の比率は重量比で90/10-50/50の範囲がよい。

アミノ樹脂:例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素、ジシアンジアミドなどとホルムアルデヒドとの縮合又は共縮合によって得られるものがあげられ、さらにこのものを炭素数1-8のアルコール類で変性したものやカルボキシル基含有アミノ樹脂等も使用することができる。これらのアミノ樹脂は、通常、アミノ基1当量に対してホルムアルデ

ヒド約0.5～約2当量をpH調節剤(例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、アミン類)を使用し、アルカリ性又は酸性にてそれ自体既知の方法により反応させることによって製造することができる。

- [0101] 上記アミノ樹脂硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で80／20～50／50の範囲がよい。

酸無水物:例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ドデカン二酸、無水アジピン酸、無水セバシン酸、及びこれらの1種もしくは2種以上のポリ無水物が挙げられる。

- [0102] 上記酸無水物硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で90／10～50／50の範囲がよい。

ポリカルボン酸:例えば、ポリカルボン酸樹脂(アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等)、ポリカルボン酸化合物(例えば、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等)等が挙げられる。

- [0103] 上記ポリカルボン酸硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／ポリカルボン酸硬化剤の比率は重量比で80／20～50／50の範囲がよい。

ポリエポキシド:例えば、エポキシ基を含有するラジカル重合性モノマー(例えば、(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート)、グリシジル(メタ)アクリレート等)の単独ラジカル重合体、該モノマーとその他のラジカル重合性モノマー(例えば(メタ)アクリル酸の炭素数1～24のアルキル又はシクロアルキルエステル、スチレン等)との共重合体、エポリドGT300(ダイセル化学工業(株)社製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂)、エポリドGT400(ダイセル化学工業(株)社製、商品名、4官能脂環式エポキシ樹脂)、EHPE(ダイセル化学工業(株)社製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂)、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ε-カプロラクタム変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリビニルシクロヘキセンジエポキシサイド等]をポリカルボン酸で変性してなるものが挙げられる。

[0104] 上記ポリエポキシド硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で90／10～50／50の範囲がよい。

また、塗料用樹脂として、加水分解性シラン基を有するもの、例えば、メトキシシラン、エトキシシランなどは例えば空気中の水分により加水分解してシラノールとなり、このもの同士が縮合することによりシロキサン結合を形成して塗膜が硬化することができる。

[0105] また、塗料用樹脂として、水酸基を有するものについて、加水分解性シラン基及び／又はヒドロキシシラン基含有化合物を硬化剤として配合して硬化膜を形成することも可能である。

この様なシラン化合物としては、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン等のジアルコキシシラン類；トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン等のトリアルコキシシラン類；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン等のビニルシラン類； β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等のその他のシラン類、これらのシラン化合物の縮合物及びビニルシラン類のラジカル(共)重合体等が包含される。

[0106] 上記シラン化合物硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で90／10～50／50の範囲がよい。

上記した硬化樹脂において、それぞれ硬化系における公知の硬化触媒(例えば、酸触媒、塩基性触媒、塩、金属化合物、金属塩など)など硬化に関する公知の添加剤を必要に応じて配合することができる。

[0107] 第2発明の塗料において、針状単結晶体無機物粉体の配合割合は、使用される塗料の種類や要求性能などに応じて適宜決めればよいが、塗料の固形分100重量部に対して、通常、1〜200重量部、好ましくは2〜100重量部である。配合割合が1重量部未満になると撥水性の効果が少なく、一方、200重量部を越えると加工性、撥水性などが低下するので好ましくない。

[0108] 第2発明の撥水性塗膜形成方法は、上記シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体、好ましくは核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状のもの、更にはテトラポット形状を有するものを配合してなる塗料を基材表面に上塗り塗料として塗装し撥水性塗膜を形成することを特徴とする。

塗装される基材としては、特に制限なしに従来から塗装に使用される基材が使用できる。基材の種類としては、例えば、金属類(鉄、亜鉛、スズ、ステンレス、アルミニウムなど)、メッキ類、無機物(ガラス、コンクリート、モルタル、スレート、瓦、石膏など)、繊維類、紙類、プラスチック類などが挙げられる。また、これらの基材は必要に応じて、これらの基材に適した従来から公知の表面処理、プライマー塗装、中塗り塗装などが施されたものも使用することができる。但し第2発明の塗膜はこれらの上塗りとして使用される。

[0109] また、これらの基材は板状、凸状、凹状、繊維状、ストライプ状などの模様が施されたもの、箱状、パイプ状、角形状などの形状を有することができる。

また、これらの基材を用途的に分類すると、例えば、自動車、航空、船舶、電車、建築材(屋根、壁、橋梁など)、電線、電柱、道路関係(ガードレール、交通標識、表示板、信号、トンネル近傍など)、風呂場に適用することができる。

[0110] 第2発明における塗装膜厚は、種々変えることが出来るが、通常5〜500 μm 、好ましくは10〜250 μm である。塗布方法はスプレー塗装、刷毛塗り、コテ塗り、ロール塗り、流し塗りおよび浸漬法ナイフコーター、グラビアコーター、スクリーン印刷、リバースロールコーターなどがある。乾燥は室温ないし加熱(たとえば40〜270摂氏で10秒〜60分)で行うことができる。

[0111] 第2発明の塗料を使用して形成された撥水性塗膜は、接触角が110度以上、特に

140度以上になるものが好ましい。

第2発明の撥水性塗装物品は、上記シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体、好ましくはテトラポット形状を有する三次元形状を配合してなる上記撥水性塗料を上記基材表面に上塗り塗料として上記の塗装方法で塗装し撥水性塗膜を形成したものである。

[0112] 以下、第3発明についてさらに説明する。

第3発明の表面改質方法で使用される無機物粉体分散液は、針状単結晶体無機物粉体、樹脂（以下、「無機物粉体分散用樹脂」と称する。）、必要に応じて水や有機溶剤などの溶媒を含有するものである。

以下これらの成分について説明する。

[0113] 第3発明の表面改質方法で使用される針状単結晶体無機物粉体としては、第1発明の樹脂被覆粉末材料に使用されるものと同様のものを使用することができる。

第3発明における無機物粉体分散用樹脂として、シリコン系樹脂塗料、フッ素系樹脂塗料、及びこれらの組合わせた樹脂が使用される。

無機物粉体分散用樹脂としては、それ自体液状である100%液状樹脂、それ自体固体状の樹脂を液体溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈固体樹脂、それ自体液状樹脂を液状溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈液状樹脂などを樹脂成分とするものが使用できる。

[0114] また、使用される無機物粉体分散用樹脂は、未硬化性樹脂、硬化性樹脂のいずれの樹脂でも使用することができる。

上記したシリコン系樹脂としては、従来から公知の無機質シリコン系樹脂、例えば、アルカリ型シリケート樹脂、アルキルシリケート樹脂などが挙げられる。

これらの無機物粉体分散用樹脂には硬化剤として、硬化触媒として、従来から公知の酸性触媒、塩基性触媒、及び塩が使用できる。

[0115] また、上記した無機質シリコン系樹脂以外に有機シリコン系樹脂が使用できる。

使用される有機シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂としては、第1発明において、針状単結晶体無機物粉体表面に被覆させる樹脂として好適に使用されるシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂と同様のものが好適なものとしてあげられる。

第3発明における塗料で使用される有機溶剤としては、従来から有機溶剤塗料で使用されている有機溶剤が使用できる。具体的には、第1発明において、粉末材料に樹脂を被覆させる方法に使用される溶剤として例示されているものを挙げることができる。

- [0116] 第3発明の分散液は、必要に応じて、第2発明の元塗料に添加される添加剤を含むことができる。

第3発明の分散液には、第2発明の元塗料と同様に、針状単結晶体無機物粉体と、従来から公知の撥水顔料などを併用することができる。

第2発明の無機物粉体分散用樹脂については、第2発明の元塗料で使用される樹脂について記載されたとおりである。

- [0117] 第3発明の分散液において、針状単結晶体無機物粉体の配合割合は、使用される分散液の樹脂の種類や要求性能などに応じて適宜決めればよいが、分散液の固形分100重量部に対して、通常、1〜200重量部、好ましくは2〜100重量部である。配合割合が1重量部未満になると撥水性の効果が少なく、一方、200重量部を越えると加工性、撥水性などが低下するので好ましくない。

- [0118] 第3発明の分散液または塗料の塗装膜厚は、第2発明における塗装膜厚の場合と同様である。

第3発明の表面改質方法において、上記した無機物粉体分散液が塗装される基材としては、特に撥水性を必要とする従来から公知のプラスチック基材、無機質基材が挙げられる。また、基材は新しい基材であっても、基材が屋外などの長期間使用されて古くなった基材であっても、どちらであっても構わない。古くなった基材表面に無機物粉体分散液を塗装する場合には、必要に応じて古い基材に錆びなどを発生している場合には、錆びを除去した後、また、塗膜が剥がれたり、割れたりして塗膜欠陥がある場合には必要に応じて研磨、除去した後に無機物粉体分散液を塗装することができる。

- [0119] 塗装される基材の種類としては、例えば、金属類(鉄、亜鉛、スズ、ステンレス、アルミニウムなど)、メッキ類、無機物(ガラス、コンクリート、モルタル、スレート、瓦、石膏など)、繊維類、紙類、プラスチック類などが挙げられる。また、これらの基材は必要に応

じて、これらの基材に適した従来から公知の表面処理、プライマー塗装、中塗り塗装などが施されたものも使用することができる。但し本発明の塗膜はこれらの上塗りとして使用される。

[0120] また、これらの基材は板状、凸状、凹状、繊維状、ストライプ状などの模様が施されたもの、箱状、パイプ状、角型状などの形状を有することができる。

また、これらの基材を用途的に分類すると、例えば、自動車、航空、船舶、電車、建築材(屋根、壁、橋梁など)、電線、電柱、道路関係(ガードレール、交通標識、表示板、信号、トンネル近傍など)、風呂場に適用することができる。

[0121] 第3発明の表面改質方法において、針状単結晶体無機物粉体の樹脂分散液が塗装される基材として、従来から公知の無機質、プラスチックに使用できるが、特に、下記する、無機樹脂、又は有機樹脂を樹脂成分とする塗料により形成された基材、プラスチック加工された基材を使用することが特に好ましい。

上記無機樹脂の塗料としては、従来から公知の例えば、アルカリ型シリケート樹脂、アルキルシリケート樹脂などを樹脂成分とする塗料が挙げられる。

[0122] 該無機樹脂の塗料には、従来から公知の酸性触媒、塩基性触媒、及び塩が使用できる。

また、プラスチック加工(成型物も含む)は、例えば、非硬化性樹脂(熱硬化性樹脂)又は硬化性樹脂のペレットを成型加工機などのより加工したものである。

使用される非硬化性樹脂としては、従来から公知の樹脂、例えば、シリコン樹脂、ABS樹脂、ナイロン、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノ樹脂、繊維素樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、強化繊維素樹脂及びこれらの樹脂から選ばれる2種以上の樹脂が物理的に混合された混合樹脂もしくは化学的に結合された変性樹脂などが使用できる。

[0123] また、硬化性樹脂として、従来から公知の硬化性樹脂、例えば、アミノ硬化性樹脂、イソシアネート硬化性樹脂、酸エポキシ硬化性樹脂、加水分解性シラン硬化性樹脂、水酸基エポキシ基硬化性樹脂、ヒドラジン硬化性樹脂、酸化重合型硬化性樹脂、光(又は熱)ラジカル重合型樹脂、光(又は熱)カチオン重合型樹脂及びこれらの2種

以上の組合せによる硬化性樹脂が挙げられる。これらの硬化性樹脂には、必要に応じて硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤など硬化に関する公知の添加剤を配合することができる。

[0124] プラスチック基材には、必要に応じて従来からプラスチック加工に配合される添加剤、例えば、着色顔料、体質顔料、メタリック顔料、着色パール顔料、流動性調整剤、ハジキ防止剤、垂れ止め防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、つや消し剤、艶出し剤、防腐剤、硬化促進剤、硬化触媒、擦り傷防止剤、硬化剤等を含有することができる。

[0125] また、有機樹脂を樹脂成分とする塗料としては、例えば、次のものが挙げられる。
まず、塗料の形態としては、それ自体液状である100%液状塗料、有機溶剤系塗料、水性塗料、粉体塗料、水分散粉体塗料(粉体スラリー)などが使用できる。

第3発明の表面改質方法は、無機物粉体分散液が塗装される前の基材が硬化性塗料や硬化性無機塗料により形成され、そしてその形成された塗膜が未硬化塗膜のうちに、無機物粉体分散液を塗装し、次いで、該未硬化塗膜を硬化させることが好ましい。該方法において、無機物粉体分散液で使用する樹脂が硬化性樹脂の場合には、硬化性樹脂と未硬化塗膜とを同時に硬化させることができる。

[0126] 該基材が未硬化状態のうちに無機物粉体分散液を塗装した後に基材を硬化させる方法は、基材と無機物粉体分散液により形成された被膜との付着性、仕上がり性、撥水性などの性能が良くなるので上記した方法が特に好ましい。

また、第3発明の表面改質方法において、被覆針状単結晶体無機物粉体に被覆される樹脂の極性が、材料で使用する樹脂の極性よりも低極性のものを使用することが好ましい。この様に低極性の樹脂を使用することにより形成された塗膜表面近傍に樹脂被覆針状単結晶体無機物粉体が多く存在するために、少ない配合量で撥水性に優れた効果を発揮することができる。被覆される樹脂の極性を塗料で使用する樹脂の極性よりも低極性とするには、塗料に使用される樹脂種類、硬化剤種類、及びこれらの配合割合の影響が大きい。使用される溶剤種類及び配合量、その他添加剤、顔料などによっても異なるので呼び実験によりその効果を確認した上で組み合わせることが好ましい。

- [0127] この様な低極性による例示として、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂を使用した塗料に対しては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、又はこれらの組合わせた樹脂により被覆された針状単結晶体無機物粉体と組合わせが挙げられる。

第3発明の塗料を使用して形成された撥水性塗膜は、接触角が110度以上、特に140度以上になるものが好ましい。

- [0128] 第3発明の撥水性塗装物品は、上記シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体、好ましくはテトラポット形状を有する三次元形状を配合してなる上記撥水性塗料を上記基材表面に上塗り塗料として上記の塗装方法で塗装し撥水性塗膜を形成したものである。

実施例

- [0129] 次に、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。実施例中の部は重量部を示す。

なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

シリコン含有共重合体1の製造例

ブチルアクリレート20g、メチルメタクリレート370g、 γ -メタクリロルオキシプロピルトリメトキシシラン10g、ビスアゾイソブチロニトリル5g、酢酸ブチル400gを100～110℃で6時間反応させて製造した。

- [0130] シリコン含有グラフト共重合体2の製造例

ラジカル重合性アクリル系共重合体(A)の合成

キシレン119部g、酢酸n-ブチル60g、メチルメタクリレート90g、n-ブチルメタクリレート10g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート16g、及びパーブチルO 2gを入れ、乾燥窒素雰囲気中で90℃まで加熱した後、90℃で7時間保持した。同温度で2-イソシアナトエチルメタクリレート0.8gを入れ、70℃に加熱した。70℃で1時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルにおいてイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系(共)重合体(A)を得た。

[0131] 合成したラジカル重合性アクリル系共重合体(A) 25.0g、キシレン20.4g、酢酸n-ブチル10.2g、メチルメタクリレート15.7g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.9g、FM-0721 1.5g、パーブチルO 0.3gを入れ、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した後、90℃で2時間保持した。パーブチルO 0.2gを追加し、更に90℃で5時間保持することによって、不揮発分が40%で、数平均分子量が10万であった。

[0132] フルオロアルキル基含共有重合体1の製造例

2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート20g、メチルメタクリレート315g、スチレン65g、ヘキサフルオロメタキシレン40g、N-ブチルアルコール40g、アゾビスイソブチルバレロニトリル7.5gの配合物を110℃で7時間反応させた。

シリコンフッ素共重合体1の製造例

2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート20g、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン100g、メチルメタクリレート315g、スチレン65g、ヘキサフルオロメタキシレン40g、N-ブチルアルコール40g、アゾビスイソブチルバレロニトリル7.5gの配合物を110℃で7時間反応させた。

[0133] シリコンフッ素共重合体2の製造例

製造例において用いられた材料の市販品名を次に示す。(1)水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(A-1)セフラルコートCF-803(水酸基価60、数平均分子量15,000;セントラル硝子株式会社製)ルミフロンLF-600(水酸基価60、数平均分子量15,000;旭硝子株式会社製)ザフロンFC-275(水酸基価60;東亜合成株式会社製)(2)片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(B)サイラプレーンFM-0721(数平均分子量5,000;チッソ株式会社製)X-22-174DX(数平均分子量4,600;信越化学工業株式会社製)(3)ラジカル重合開始剤パーブチルO(t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート;日本油脂株式会社製)(4)硬化剤スミジュールN3200(ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット型プレポリマー;住友バイエルウレタン株式会社製)。

[0134] ラジカル重合性フッ素樹脂(B-I)の合成

機械式攪拌装置、温度計、コンデンサー及び乾燥窒素ガス導入口を備えたガラス製反応器に、セフラルコートCF-803(1554部)、キシレン(233部)、及び2-イソシ

アナトエチルメタクリレート(6.3部)を入れ、乾燥窒素雰囲気下で80℃に加熱した。80℃で2時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有するフッ素樹脂(B-I)を得た。

- [0135] 合成したラジカル重合性フッ素樹脂(B-I)(26.1部)、キシレン(19.5部)、酢酸n-ブチル(16.3部)、メチルメタクリレート(6部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(1.8部)、FM-0721(5.2部)、及びパーブチルO(0.1部)を入れ、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した後、90℃で2時間保持した。パーブチルO(0.1部)を追加し、更に90℃で5時間保持することによって、不揮発分が35%で、重量平均分子量が171,000である目的とするグラフト共重合体の溶液を得た。

[0136] シリコンフッ素共重合体3の製造例

ラジカル重合性フッ素樹脂(B-2)の合成

セフラルコートCF-803(1554部)、キシレン(233部)、2-イソシアナトエチルメタクリレート(6.3部)を入れ、乾燥窒素雰囲気下80℃に加熱した。80℃で2時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ラジカル重合性フッ素樹脂(B-2)を得た。

- [0137] 合成したラジカル重合性フッ素樹脂(A-I)(26.7部)、キシレン(14.2部)、酢酸n-ブチル(13.7部)、メチルメタクリレート(9部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(1.8部)、FM-0721(1.3部)、PME-400(1.3部)、パーブチルO(0.1部)を入れ、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した後、90℃で2時間保持した。パーブチルO(0.1部)を追加し、更に90℃で5時間保持することによって、不揮発分が40%で、重量平均分子量が146000である目的とするグラフト共重合体の溶液を得た。

[0138] シリコンフッ素共重合体4の製造例

用いられた材料の市販品名を次に示す。(1)水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-3)セフラルコートCF-803(水酸基価60、数平均分子量15,000;セントラル硝子社製)ルミフロンLF-600(水酸基価60、数平均分子量15,000;旭硝子社製)(2)片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(B)サイラプレーンFM-0721(数平均分子量5,000;チッソ社製)(3)分子内に1個のラジカル重合性二重結合と少なくとも

も1個のフルオロアルキル基を有するラジカル重合性単量体(C)ライトエステルFM-108(ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート; 共栄社化学社製)(4)ラジカル重合開始剤パーブチルO(t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート; 日本油脂社製)(5)硬化型アクリル樹脂デスマフェンA160(水酸基価90; 住友バイエルウレタン社製)(6)硬化剤コロネートHX(ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型プレポリマー; 日本ポリウレタン社製)。

[0139] ラジカル重合性フッ素樹脂(B)の合成

セフラルコートCF-803(1554部)、キシレン(233部)、2-イソシアナトエチルメタクリレート(6.3部)を入れ、乾燥窒素雰囲気下80℃に加熱した。80℃で2時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、不揮発分が50%のラジカル重合性フッ素樹脂(B)を得た。

[0140] 合成したラジカル重合性フッ素樹脂(B)(36.2部)、メチルメタクリレート(11.6部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(4.9部)、FM-0721(10.5部)、FM-108(7.7部)、メタクリル酸(0.4部)、キシレン(1.5部)、酢酸n-ブチル(60.2部)、パーブチルO(0.3部)を入れ、窒素雰囲気中で90℃まで加熱した後、90℃で2時間保持した。パーブチルO(0.1部)を追加し、更に90℃で5時間保持することによって、不揮発分が40%で、数平均分子量が168000である目的とするグラフト共重合体の溶液を得た。

[0141] 樹脂被覆粉末材料1の製造例

上記で得られたシリコン含有共重合体1(被覆用樹脂)100部(固形分)を固形分1重量%になるように酢酸メチルで溶解し、このものをデスパーで攪拌しながら針状単結晶無機物粉体(パナテトラを使用した。パナソニック社製商標名、酸化亜鉛ウイスカ、形状テトラポット状、針状短繊維長2~50 μ m、針状短繊維径(平均)0.2~3.0 μ m、比重5.78)(このものの拡大3次元拡大図を図1に示す。)50gを少しずつ添加して該無機物粉体分散液を製造した。

[0142] 次いで、このものを攪拌しながら加熱、減圧しながら有機溶剤を除去して樹脂被覆粉末材料1を製造した。

樹脂被覆粉末材料1Aの製造例

上記樹脂被覆粉末材料1に記載の無機物粉体分散液を加熱、減圧されたブースに噴霧器で噴霧しながら有機溶剤を除去して樹脂被覆粉末材料1Aを製造した。

[0143] 樹脂被覆粉末材料2-7の製造例

樹脂被覆粉末材料1の製造例において、被覆用樹脂として、シリコン含有グラフト共重合体2、フルオロアルキル基含共有重合体1、シリコンフッ素共重合体1、シリコンフッ素共重合体2、シリコンフッ素共重合体3、又はシリコンフッ素共重合体4を置き換えた以外は樹脂被覆粉末材料1の製造例と同様の方法で製造した。シリコン含有グラフト共重合体2を使用したもの樹脂被覆粉末材料2、フルオロアルキル基含共有重合体1を使用したもの樹脂被覆粉末材料3、シリコンフッ素共重合体1を使用したもの樹脂被覆粉末材料4、シリコンフッ素共重合体2を使用したもの樹脂被覆粉末材料5、シリコンフッ素共重合体3を使用したもの樹脂被覆粉末材料6、又はシリコンフッ素共重合体4を使用したものは樹脂被覆粉末材料7である。

[0144] 表において、樹脂被覆粉末材料の種類Bは、樹脂被覆粉末材料1に記載の樹脂を被覆しない針状単結晶体無機物粉体を使用した(比較例用)。

実施例及び比較例で使用した塗料は次の通りである。

塗料1:レタンPG-80メタリック(関西ペイント株式会社製、商品名、イソシアネート硬化型アクリル樹脂塗料)。

[0145] 塗料2:ソフレックス1630クリアー(関西ペイント株式会社、商品名、メラミン硬化型アクリル樹脂系クリアー)。

塗料3:

清浄な容器に、脱イオン水242部、Newcol 707SF(第1工業製薬株式会社、商品名、固形分30%)2.4部を加え、窒素置換後、80℃に保つ。下記組成のプレエマルションを滴下する直前に0.7部の加硫酸アンモニウムを加え、プレエマルションを3時間にわたって滴下した。

[0146]	脱イオン水	352部
	ダイアセトンアクリルアミド	33部
	アクリル酸	3.3部

スチレン	134部
メチルメタクリレート	255部
2-エチルヘキシルアクリレート	147部
n-ブチルアクリレート	98部
Newcol 707SF	64.5部
過硫酸アンモニウム	1.3部

滴下終了後30分より、30分間0.7部の過硫酸アンモニウムを7部を脱イオン水に溶かした溶液を滴下し、さらに2時間80℃に保って不揮発分51%のヒドラジン硬化型アクリルエマルションを得た。

- [0147] このヒドラジン硬化型アクリルエマルション溶液に、架橋剤としてアジピン酸ジヒドラジドをアンモニア水でpHを8〜9に調整後、カルボニル基1当量に対してヒドラジド基0.3当量混合したもの。

塗料4:窒素ガスを還流した清浄な容器に、トルエン85部を仕込み110℃に加熱した後、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート40部、メチルメタクリレート20部、n-ブチルメタクリレート40部の混合液に重合開始剤2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)を2部溶解させた溶液を約3時間かけて滴下した。滴下終了後、110℃で2時間放置し、トルエンを15部を加えて反応を終了し、冷却して不揮発分50%の粘稠なカチオン硬化性アクリル樹脂溶液を得た。

- [0148] この樹脂溶液のDSC測定によるガラス転移温度は34℃、GPC(ゲルパーミッションクロマトグラフ)測定による数平均分子量は8000で、1分子中のエポキシ基個数は17.6だった。

得られた樹脂溶液100部に「サイラキュアUVI-6990」(ユニオンカーバイド社製、光カチオン・ラジカル重合開始剤)0.5部を混合したもの。

- [0149] 塗料5:アクリック#2000(関西ペイント株式会社、商品名、アクリルラッカー塗料)また、下記表に記載の試験方法は次の通りである。

初期における水との接触角:20℃にて塗膜表面上に0.03ccの脱イオン水の水滴を形成し、水滴の接触角を協和化学(株)製、コンタクタングルメーターDCCA型にて測定した。○:接触角140°以上のもの、△:接触角90°〜130°のもの、×:90°

未満のもの。

[0150] 暴露後における水との接触角:3ヶ月暴露を行った後、上記と同様の方法で接触角を測定した。

塗膜外観変化:3ヶ月暴露を行った後、初期の塗膜外観と比較した。○:変化がないもの、△:光沢が変化して劣るもの、×:ヒビワレ、チョキング、変色などの塗膜劣化を生じ著しく劣るもの。

[0151] 塗料1を使用した場合の実施例1～11及び比較例1～4

表1に記載の配合割合(重量部)で配合した実施例1～11及び比較例1～4の塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が80 μ mになるように塗装し、次いで100℃で30分間加熱して硬化させて塗膜を形成した。得られた塗膜の性能を表1に示す。

[0152] [表1]

表 1

		実 施 例											比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
塗料種類		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
塗料配合量（樹脂固 形分量、wt）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂被覆 粉末材料	種 類	1	2	3	4	5	6	7	1A	1	1	1	B	B	B	B
	配合量 (wt)	30	30	30	30	30	30	30	30	10	50	100	0	10	50	100
初期における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
暴露後における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△
塗膜外観変化		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

[0153] 塗料2を使用した場合の実施例12～22及び比較例5～8

表2に記載の配合割合(重量部)で配合した実施例12～22及び比較例5～8の塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が80 μ mになるように塗装し、次いで140℃で30分間加熱して硬化させて塗膜を形成した。得られた塗膜の性能を表1に示す。

[0154] [表2]

表 2

		実 施 例										比 較 例				
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	5	6	7	8
塗料種類		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
塗料配合量（樹脂固 形分量、wt）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂被覆 粉末材料	電 類	1	2	3	4	5	6	7	1A	1	1	1	B	B	B	B
	配合量 （wt）	30	30	30	30	30	30	30	30	10	50	100	0	10	50	100
初期における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
暴露後における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△
塗膜外観変化		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

[0155] 塗料3を使用した場合の実施例23～33及び比較例9～12

表3に記載の配合割合(重量部)で配合した実施例23～33及び比較例9～12の塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が $80\mu\text{m}$ になるように塗装し、次いで 100°C で30分間加熱して硬化させて塗膜を形成した。得られた塗膜の性能を表3に示す。

[0156] [表3]

表 3

		実 施 例											比 較 例			
		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	9	10	11	12
塗料種類		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
塗料配合量（樹脂固 形分量、wt）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂被覆 粉末材料	種 類	1	2	3	4	5	6	7	1A	1	1	1	B	B	B	B
	配合量 （wt）	30	30	30	30	30	30	30	30	10	50	100	0	10	50	100
初期における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
暴露後における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△
塗膜外観変化		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

[0157] 塗料4を使用した場合の実施例34～44及び比較例13～16

表4に記載の配合割合(重量部)で配合した実施例34～44及び比較例13～16の塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が $80\mu\text{m}$ になるように塗装し、次いでメタルハライドランプで $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して硬化させて塗膜を形成した。得られた塗膜の性能を表4に示す。

[0158] [表4]

表 4

		実 施 例										比 較 例				
		34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	13	14	15	16
塗料種類		5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	5	5
塗料配合量（樹脂固 形分量、wt）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂被覆 粉末材料	種 類	1	2	3	4	5	6	7	1A	1	1	1	B	B	B	B
	配合量 （wt）	30	30	30	30	30	30	30	30	10	50	100	0	10	50	100
初期における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
暴露後における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△
塗膜外観変化		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

[0159] 塗料5を使用した場合の実施例45～55及び比較例17～20

表5に記載の配合割合(重量部)で配合した実施例及び比較例の塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が80 μ mになるように塗装し、次いで100℃で30分間加熱させて塗膜を形成した。得られた塗膜の性能を表5に示す。

[0160] [表5]

表 5

		実 施 例											比 較 例			
		45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	17	18	19	20
塗料種類		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
塗料配合量（樹脂固 形分量、wt.）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂被覆 粉末材料	種 類	1	2	3	4	5	6	7	1A	1	1	1	B	B	B	B
	配合量 (wt)	30	30	30	30	30	30	30	30	10	50	100	0	10	50	100
初期における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
暴露後における水との 接触角		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△
塗膜外観変化		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

[0161] 実施例56

上記で得られたシリコン含有共重合体1の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら針状単結晶無機物粉体(パナテトラを使用した。パナソニック社製商標名、酸化亜鉛ウイスカ、形状テトラポット状、針状短繊維長2～50 μ m、針状短繊維径(平

均)0.2〜3.0 μ m、比重5.78)(このものの拡大3次元拡大図を図1に示す。)の配合割合を10g、50g、100g3段階変化させて添加して実施例56のa、b、c塗料を製造した。

- [0162] 得られた3種類の塗料を用いてアルミニウム板表面に30 μ mになるようにスプレー塗装し、次いで100摂氏で30分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表6に示す。

実施例57

上記で得られたシリコン含有グラフト共重合体2の100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら実施例1と同様の針状単結晶体無機物粉体10g、50g、100g3段階変化させて添加し、次いでイソホロンジイソシアネート10部を配合して実施例57の塗料a、b、cを製造した。

- [0163] 得られた3種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が80 μ mになるように塗装し、次いで100摂氏で30分間加熱して硬化させて塗膜を形成した。塗膜性能結果を表6に示す。

実施例58

上記で得られたシリコンフッ素共重合体1の100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら実施例1と同様の針状単結晶体無機物粉体10g、50g、100g3段階変化させて添加して実施例3のa、b、c塗料を製造した。

- [0164] 得られた3種類の塗料を用いてアルミニウム板表面に30 μ mになるようにスプレー塗装し、次いで100摂氏で30分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表6に示す。

実施例59

上記で得られたシリコンフッ素共重合体2の100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら実施例1と同様の針状単結晶体無機物粉体10g、50g、100g3段階変化させて添加し、次いで ϵ -カプロラクタムブロック化イソホロンジイソシアネート20部を配合して実施例59の塗料a、b、cを製造した。

- [0165] 得られた3種類の塗料を用いてアルミニウム板表面に30 μ mになるようにスプレー塗装し、次いで150摂氏で30分間焼付けて塗膜を得た。塗膜性能結果を表6に示

す。

実施例60

上記で得られたシリコンフッ素共重合体3の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら実施例1と同様の針状単結晶体無機物粉体10g、50g、100g3段階変化させて添加し、次いでヘキサメトキシメラミン樹脂(サイメル300、三井サイアナミド社製)20部を配合して実施例60の塗料a、b、cを製造した。

- [0166] 得られた3種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板表面に30 μ mになるようにスプレー塗装し、次いで150摂氏で30分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表6に示す。

実施例61

上記で得られたシリコンフッ素共重合体4の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら実施例1と同様の針状単結晶体無機物粉体10g、50g、100g3段階変化させて添加し、次いで硬化剤コロネートHX(ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型プレポリマー;日本ポリウレタン社製)30部を配合して実施例61の塗料a、b、cを製造した。

- [0167] 得られた3種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板表面に30 μ mになるようにスプレー塗装し、次いで170摂氏で30分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表6に示す。

比較例21

レタンPG-80メタリック(関西ペイント株式会社製、商品名、イソシアネート硬化型アクリル樹脂塗料)100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら実施例1と同様の針状単結晶体無機物粉体10g、50g、100g3段階変化させて添加し、比較例21の塗料a、b、cを製造した。

- [0168] 得られた3種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板表面に30 μ mになるように塗装し、次いで100摂氏で30分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表7に示す。

また、表6及び7に記載の試験方法は次の通りである。

初期における水との接触角:20摂氏にて塗膜表面上に0.03ccの脱イオン水の水

滴を形成し、水滴の接触角を協和化学(株)製、コンタクトングルメーター-DCCA型にて測定した。○:接触角 140° 以上のもの、△:接触角 90° ～ 130° のもの、×: 90° 未満のもの

暴露後における水との接触角:3ヶ月暴露を行った後、上記と同様の方法で接触角を測定した。

[0169] 塗膜外観変化:3ヶ月暴露を行った後、初期の塗膜外観と比較した。○:変化がないもの、△:光沢が変化して劣るもの、×:ヒビワレ、チョーキング、変色などの塗膜劣化を生じ著しく劣るもの

[0170] [表6]

表 6

実施例	56			57			58			59			60			61		
塗料種類	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
初期における水との接触角	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
暴露後における水との接触角	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜外観変化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0171] [表7]

表 7

比較例	21		
塗料種類	a	b	c
初期における水との接触角	×	×	×
暴露後における水との接触角	×	×	×
塗膜外観変化	○	○	○

[0172] 無機物粉体分散液1

上記で得られたシリコン含有共重合体1の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら針状単結晶無機物粉体(パナテトラを使用した。パナソニック社製商標名、酸化亜鉛ウイスカ、形状テトラポット状、針状短繊維長 $2\sim 50\mu\text{m}$ 、針状短繊維径(平均) $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ 、比重5.78)(このものの拡大3次元拡大図を図1に示す。)50gを少しずつ添加して無機物粉体分散液1の塗料を製造した。

[0173] 無機物粉体分散液2

上記で得られたシリコン含有共重合体2の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら無機物粉体分散液1と同様の針状単結晶体無機物粉体50gを少しずつ添加し、次いでイソホロンジイソシアネート10部を配合して無機物粉体分散液2の塗料を製造した。

無機物粉体分散液3

上記で得られたシリコンフッ素共重合体1の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら無機物粉体分散液1と同様の針状単結晶体無機物粉体50gを少しずつ添加して無機物粉体分散液3の塗料を製造した。

[0174] 無機物粉体分散液4

上記で得られたシリコンフッ素共重合体2の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら無機物粉体分散液1と同様の針状単結晶体無機物粉体50gを少しずつ添加し、次いでε-カプロラクタムブロック化イソホロンジイソシアネート20部を配合して無機物粉体分散液4の塗料を製造した。

[0175] 無機物粉体分散液5

上記で得られたシリコンフッ素共重合体3の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら無機物粉体分散液1と同様の針状単結晶体無機物粉体50gを少しずつ添加し、次いでヘキサメキシメラミン樹脂(サイメル300、三井サイアナミド社製)20部を配合して無機物粉体分散液5の塗料を製造した。

[0176] 無機物粉体分散液6

上記で得られたシリコンフッ素共重合体4の 100部(固形分)をデスパーで攪拌しながら無機物粉体分散液1と同様の針状単結晶体無機物粉体50gを少しずつ添加し、次いで硬化剤コロネートHX(ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型プレポリマー; 日本ポリウレタン社製)30部を配合して無機物粉体分散液6の塗料を製造した。

[0177] 実施例62

ポリプロピレン板表面にレタンPG-80メタリック(関西ペイント株式会社製、商品名、イソシアネート硬化型アクリル樹脂塗料)を乾燥膜厚10 μmになるように塗装し80摂氏温

度で20分間乾燥をおこない、次いで、上記無機物粉体分散液1を乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ になるように塗装し80摂氏温度で20分間乾燥をおこなって実施例62の塗膜を形成した。

[0178] 実施例63

鉄板表面にアクリック#2000メタリック(関西ペイント株式会社、商品名、アクリルラッカー塗料)を $20\mu\text{m}$ になるようにスプレー塗装で塗装した後、上記無機物粉体分散液1を乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ になるように塗装し80摂氏温度で20分間乾燥をおこなって実施例63の塗膜を形成した。

[0179] 実施例64

旧塗膜表面にソフレックス1630クリアー(関西ペイント株式会社、商品名、メラミン硬化型アクリル樹脂系クリアー)を塗布し、80摂氏温度で20分間乾燥し、 $20\mu\text{m}$ のクリアー被膜した後、上記無機物粉体分散液1を乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ になるように塗装し80摂氏温度で20分間乾燥をおこなって実施例64の塗膜を形成した。

[0180] 実施例65

鉄板表面に電着塗装、中塗り塗装を施した硬化塗膜表面にKINO#400クリアー(関西ペイント株式会社、商品名、酸エポキシ硬化型アクリル樹脂系クリアー)を上記した離型紙に該樹脂液を塗布し、次いで上記無機物粉体分散液1を乾燥膜厚 $20\mu\text{m}$ になるように塗装し180摂氏温度で20分間乾燥をおこなって実施例65の塗膜を形成した。

[0181] 実施例66

実施例62において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液2を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例67

実施例62において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液3を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0182] 実施例68

実施例62において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液4を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例69

実施例62において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液5を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0183] 実施例70

実施例62において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液6を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例71

実施例63において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液2を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0184] 実施例72

実施例63において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液3を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例73

実施例63において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液4を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0185] 実施例74

実施例63において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液5を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例75

実施例63において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液6を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0186] 実施例76

実施例64において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液2を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例77

実施例64において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液3を使用し、実施例61と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0187] 実施例78

実施例64において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液4を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例79

実施例64において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液5を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0188] 実施例80

実施例64において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液6を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例81

実施例65において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液2を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0189] 実施例82

実施例65において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液3を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例83

実施例65において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液4を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0190] 実施例84

実施例65において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液5を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

実施例85

実施例65において、無機物粉体分散液1に代えて上記無機物粉体分散液6を使用し、実施例62と同様の方法で塗膜形成したもの。

[0191] 比較例22～25

実施例62～65において、無機物粉体分散液1を全く使用しないものを、順次比較例22～25とした。

塗膜性能結果を表に示す。

また、表に記載の試験方法は次の通りである。

[0192] 初期における水との接触角:20摂氏温度にて塗膜表面上に0.03ccの脱イオン水の水滴を形成し、水滴の接触角を協和化学(株)製、コンタクタングルメーターDCCA型にて測定した。○:接触角 140° 以上のもの、△:接触角 90° 〜 130° のもの、×: 90° 未満のもの暴露後における水との接触角:3ヶ月暴露を行った後、上記と同様の方法で接触角を測定した。

[0193] 塗膜外観変化:3ヶ月暴露を行った後、初期の塗膜外観と比較した。○:変化がないもの、△:光沢が変化して劣るもの、×:ヒビワレ、チョーキング、変色などの塗膜劣化を生じ著しく劣るもの

[0194] [表8]

表 8

実施例	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85
初期における水との接触角	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
暴露後における水との接触角	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜外観変化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0195] [表9]

表 9

比 較 例	22	23	24	25
初期における水との接触角	×	×	×	×
暴露後における水との接触角	×	×	×	×
塗膜外観変化	○	○	○	○

産業上の利用可能性

[0196] 特に撥水性に優れる塗膜および塗装物品の提供に利用できる。

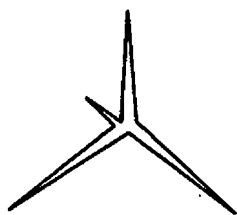
請求の範囲

- [1] 針状単結晶体無機物粉体表面に樹脂を被覆してなることを特徴とする樹脂被覆粉末材料。
- [2] 樹脂がシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂から選ばれる少なくとも1種の有機樹脂である請求項1記載の樹脂被覆粉末材料。
- [3] 針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶体無機物粉体である請求項1又は2に記載の樹脂被覆粉末材料。
- [4] 針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の樹脂被覆粉末材料。
- [5] 針状単結晶体無機物粉体に対する樹脂の被覆割合が、針状単結晶体無機物粉体100重量部に対して樹脂が0.001〜50重量部である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の樹脂被覆粉末材料。
- [6] シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体を配合してなることを特徴とする塗料。
- [7] 針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶無機物粉体である請求項6に記載の塗料。
- [8] 針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である請求項6又は7に記載の塗料。
- [9] 請求項6乃至8のいずれか1項に記載の塗料を、基材表面に上塗り塗料として塗装し撥水性塗膜を形成することを特徴とする撥水性塗膜形成方法。
- [10] 請求項9に記載の撥水性塗膜形成方法により形成された上塗り撥水性塗膜を有することを特徴とする撥水性塗装物品。
- [11] 針状単結晶体無機物粉体及び樹脂を必須成分として含有する無機物粉体分散液を基材に塗装して基材表面に撥水性を付与することを特徴とする基材の表面改質方法。
- [12] 基材が、プラスチック基材又は無機基材である請求項11に記載の基材の表面改質方法。
- [13] 針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶無機物粉体である請求項11

に記載の表面改質方法。

- [14] 針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である請求項11乃至13のいずれか1項に記載の表面改質方法。
- [15] 無機物粉体分散液で使用される樹脂が、シリコン系樹脂及び／又はフッ素系樹脂である請求項11乃至14のいずれか1項に記載の表面改質方法。
- [16] 無機物粉体分散液で使用される樹脂が、硬化性樹脂である請求項11乃至15のいずれか1項に記載の表面改質方法。
- [17] プラスチック基材や無機基材が、硬化性樹脂塗膜である請求項11乃至16のいずれか1項に記載の表面改質方法。
- [18] 無機物粉体分散液が塗装される前の硬化性樹脂塗膜が、未硬化塗膜であり、無機物粉体分散液を塗装した後に該未硬化塗膜が硬化される請求項11乃至17のいずれか1項に記載の表面改質方法。
- [19] 無機物粉体分散液で使用される樹脂が硬化性樹脂、基材が硬化性樹脂塗膜、そして該無機物粉体分散液が塗装される前の硬化性樹脂塗膜が、未硬化塗膜であって、無機物粉体分散液を塗装した後に硬化性樹脂と硬化性樹脂塗膜とを同時に硬化させる請求項11乃至18のいずれか1項に記載の表面改質方法。
- [20] 請求項11乃至19に記載の方法により形成された上塗り撥水性塗膜を有することを特徴とする撥水性塗装物品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09C3/10, 1/04, C09D7/12, 127/12, 183/04, B32B27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09C3/10, 1/04, C09D7/12, 127/12, 183/04, B32B27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-523441 A (Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.), 05 August, 2003 (05.08.03), Claims; Par No. [0010] & AU 4240601 A & EP 1255792 A1 & US 2003-12954 A1 & WO 2001-60926 A1 & BR 108337 A & CN 1400990 A & DE 10006538 A1 & KR 2093804 A	1-5 6-20
X A	JP 2002-138219 A (Kao Corp.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims; Par Nos. [0011] to [0012] (Family: none)	1-5 6-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 December, 2004 (20.12.04)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016590

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-158871 A (Kao Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; Par Nos. [0009] to [0010], [0020] to [0021] (Family: none)	1-5 6-20
X A	JP 2003-54947 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 February, 2003 (20.02.03), Claims; Par Nos. [0057] to [0058], [0020] to [0021] (Family: none)	6-20 1-5
X A	JP 7-316546 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claims & US 5693236 A	6-20 1-5
X A	JP 2002-275393 A (JSR Corp.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims; Par No. [0001] (Family: none)	6-20 1-5
X A	JP 2001-207123 A (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims & WO 01/36190 A	6-20 1-5
X A	JP 10-25469 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Claims (Family: none)	6-20 1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C3/10, 1/04, C09D7/12, 127/12, 183/04, B32B27/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C3/10, 1/04, C09D7/12, 127/12, 183/04, B32B27/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-523441 A (フォルシュングジンスティウート フュル ビヒメンテ ウント ラック エー.フ アウ.) 2003.08.05 特許請求の範囲 【0010】 & AU 4240601 A & EP 1255792 A1 & US 2003-12954 A1 & WO 2001-60926 A1 & BR 108337 A & CN 1400990 A & DE 10006538 A1 & KR 2093804 A	1-5 6-20
X A	JP 2002-138219 A (花王株式会社) 2002.05.14 特許請求の範囲 【0011】 - 【0012】 (ファミリーなし)	1-5 6-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.2004

国際調査報告の発送日

11.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-158871 A (花王株式会社) 2001.06.12 特許請求の範囲 【0009】 - 【0010】 【0020】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-5 6-20
X A	JP 2003-54947 A (株式会社日本触媒) 2003.02.20 特許請求の範囲 【0057】 - 【0058】 【0020】 - 【0021】 (ファミリーなし)	6-20 1-5
X A	JP 7-316546 A (松下電器産業株式会社) 1995.12.05 特許請求の範囲 & US 5693236 A	6-20 1-5
X A	JP 2002-275393 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.09.25 特許請求の範囲 【0001】 (ファミリーなし)	6-20 1-5
X A	JP 2001-207123 A (株式会社先端科学技術インキュベーションセンター) 2001.07.31 特許請求の範囲 & WO 01/36190 A	6-20 1-5
X A	JP 10-25469 A (松下電器産業株式会社) 1998.01.27 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-20 1-5